

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-224790

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 67/00		8413-4F	B 2 9 C 67/00	
35/08		7639-4F	35/08	
C 0 8 F 2/50	MDN		C 0 8 F 2/50	MDN
G 0 3 F 7/004	5 0 6		G 0 3 F 7/004	5 0 6
// B 2 9 K 33:00				

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-291699	(71) 出願人	000215903 帝人製機株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目9番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月16日	(72) 発明者	萩原 恒夫 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 K S P, D棟4F 帝人製機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-317780	(72) 発明者	田村 順一 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 K S P, D棟4F 帝人製機株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)11月29日	(74) 代理人	弁理士 辻 良子
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 光学的立体造形用樹脂組成物

## (57) 【要約】

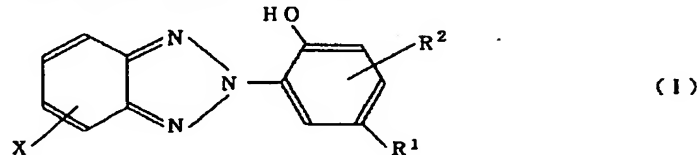
【課題】 寸法精度及び形状安定性（特にZ軸方向）に優れ、しかも力学的特性にも優れる立体造形物を高い造形速度で生産性よく製造できる光学的立体造形用樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 光重合性化合物および光重合開始剤を含有する液状光硬化性樹脂組成物に、該光硬化性樹脂組成物の重量に基づいて0.001～1.0重量%の光エネルギー吸収剤を添加した光学的立体造形用樹脂組成物によって上記の課題が解決でき、その際に光エネルギー吸収剤としては、その1mgをエタノール100mlに溶解した溶液を光路長10mmの石英セルを用いて測定したときに波長域300～350nmにおける吸光度が0.1以上であるベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸フェニル系化合物及び／又はシアノアクリレート系化合物が好ましく用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光重合性化合物および光重合開始剤を含有する液状光硬化性樹脂組成物に、該光硬化性樹脂組成物の重量に基づいて 0.001～1.0 重量%の光エネルギー吸収剤を添加したことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 2】 光エネルギー吸収剤が、その 1 mg をエタノール 100 ml に溶解した溶液を光路長 10 mm の石英セルを用いて測定したときに波長域 300～350 nm における吸光度が 0.1 以上のものである請求項 1\*10



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の鎖状または分岐状アルキル基或いは非置換のまたは置換されたフェニル基、そしてXは水素原子またはハロゲン原子を示 ※

\*の光学的立体造形用樹脂組成物。

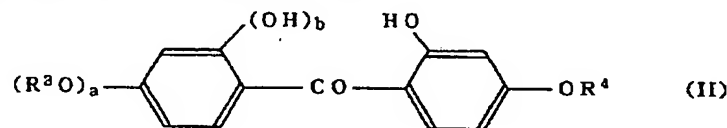
【請求項 3】 光エネルギー吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸フェニル系化合物およびシアノアクリレート系化合物のうちの少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 4】 ベンゾトリアゾール系化合物が下記の一般式 (I) ；

【化 1】

※す)で表されるベンゾトリアゾール系化合物であり；ベンゾフェノン系化合物が下記の一般式 (II) ；

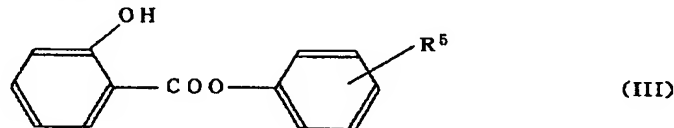
【化 2】



(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の鎖状または分岐状アルキル基或いは非置換のまたは置換されたフェニル基、そしてaおよびbはそれぞれ独立して 0 または★

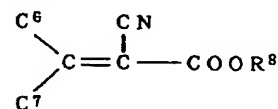
★1を示す)で表されるベンゾフェノン系化合物であり；サリチル酸フェニル系化合物が下記の一般式 (III) ；

【化 3】



(式中、R<sup>5</sup>は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の鎖状または分岐状アルキル基或いは非置換のまたは置換されたフェニル基を示す)で表されるサリチル酸フェニル系化合物であり；そしてシアノアクリレート系化合物が下記の一般式 (IV) ；

【化 4】



(式中、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の鎖状または分岐状アルキル基或いは非置換のまたは置換されたフェニル基、そしてR<sup>8</sup>は置換基を有していてもよい炭素原子数 1～20 の鎖状または分岐状アルキル基を示す)で表されるシアノアクリレート系化合物である請求項 3 の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項の光学的立

体造形用樹脂組成物を用いて、常法にしたがって光照射による樹脂組成物の硬化および造形を行って立体造形物を製造する方法。

【請求項 6】 照射する光が紫外線または紫外線を含む光である請求項 5 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的立体造形用樹脂組成物およびそれを用いる立体造形物の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、寸法精度および形状安定性、特に光の照射方向（以下これを「Z軸方向」ということがある）の寸法精度と形状安定性に優れていて、しかも硬度、引張強度、引張弾性率などで代表される物理的特性や力学的特性にも優れる立体造形物を得ることのできる光学的立体造形用樹脂組成物、およびそれを用いる立体造形物の光学的製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液状の光硬化性樹脂に必要な量の制御され

た光エネルギーを供給して薄層状に硬化させ、その上に更に液状光硬化性樹脂を供給した後に制御下に照射して薄層状に積層硬化させるという工程を繰り返すことによって立体造形物を製造する方法、いわゆる光学的立体造形法が特開昭 56-144478 号公報によって開示された。そして、その基本的な実用方法が更に特開昭 60-247515 号公報によって提案されて以来、光学的立体造形技術に関する多数の提案がなされており、例えば、特開昭 62-35966 号公報、特開平 1-204915 号公報、特開平 1-213304 号公報、特開平 2-28261 号公報、特開平 2-80422 号公報、特開平 2-80423 号公報、特開平 2-113925 号公報、特開平 2-145616 号公報、特開平 2-208305 号公報、特開平 2-153722 号公報、特開平 3-21432 号公報、特開平 3-41126 号公報、特開平 3-201364 号公報、特開平 5-5004 号公報、特開平 5-279436 号公報、特開平 6-19962 号公報、特開平 6-228413 号公報、特開平 6-228271 号公報などには光学的立体造形法に係る技術が開示されている。

【0003】立体造形物を光学的に製造する際の代表的な方法としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂組成物の液面に所望のパターンが得られるようにコンピュータで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定の厚みに硬化させ、次にその硬化層の上に 1 層分の液状樹脂組成物を供給して同様に紫外線レーザーを照射して前記と同じように硬化させて連続した硬化層を形成させるという積層操作を繰り返して最終的な形状を有する立体造形物を製造する方法が一般に採用されている。そして、この方法による場合は、造形物の形状がかなり複雑であっても、簡単に且つ比較的短時間で目的とする立体造形物を製造することが出来るために近年大きな注目を集めている。

【0004】そして近年になって、光造形法によって得られる立体造形物が単なるコンセプトモデルから、テストモデル、試作品などへと用途が展開されるようになっており、それに伴ってその立体造形物は寸法精度が高く且つ形状安定性に優れていることが益々要求されるようになってきている。しかも、そのような特性と併せて力学的特性などにおいても優れていることが求められている。光学的立体造形法においては、光硬化性樹脂組成物として、光重合性化合物、例えば光重合性の変性ウレタン(メタ)アクリレート系化合物、オリゴエステルアクリレート系化合物、エポキシアクリレート系化合物、エポキシ系化合物、ポリイミド系化合物、アミノアルキド系化合物、ビニルエーテル系化合物の 1 種または 2 種以上を主成分としそれに光重合開始剤を添加したものが一般に用いられている。そして、上記で挙げた多数の従来技術(公報類)でも立体造形物の寸法精度、形状安定性、力学的特性の向上などを目的として、光硬化性樹脂組成

物に用いる光重合性化合物の種類や光重合開始剤の種類などに関して種々の提案がなされているが未だ目的を十分に達成し得ていない。

【0005】また、光学的立体造形物の収縮を防止することを目的として、光硬化性樹脂組成物中に可溶性で且つ樹脂組成物の硬化時に分離して別の相を形成する添加剤を含有させておく方法(特開平 3-20315 号公報)や、光硬化性樹脂組成物中に熱的に凝集し得るポリマー性凝集材料を含有させておく方法(特開平 3-104626 号公報)などが提案されている。しかしながら、これらの方法による場合は、樹脂組成物の硬化時に別の相を形成し得る添加剤や、熱的に凝集し得るポリマー性凝集材料の選択がむづかしく、またそれらの添加剤やポリマー性凝集材料を光硬化性樹脂組成物中に安定に溶解させておくのが困難である。しかも、それらの添加剤やポリマー性凝集材料は樹脂の硬化時に別の相を形成するために透明な立体造形物が得られないという欠点があり、また相分離のために連続相をきちんと形成させることができず硬化物の機械的強度が低下し十分な効果が得られていないのが現状である。

【0006】また、光学的立体造形法において、目的とする立体造形物を短い時間で生産性良く得るためには光造形時の反応率を向上させることが必要であり、そのために高い光重合エネルギーの照射が必要となる。しかしながら、照射する光のエネルギーが高い場合は、光の照射方向(Z軸方向)における光の進入深度が必要以上に高くなり過ぎ、且つZ軸方向への光の進入深度の不均一が生じ易くなる。そしてその結果、Z軸方向における樹脂の硬化状態が不均一になって、照射により形成される硬化樹脂薄層の厚さが均一にならず、そのような厚さの不均一な多数の薄層の積み重ねによって立体造形物が形成されていることにより、得られる立体造形物の寸法精度や形状安定性、特にZ軸方向の寸法精度や寸法安定性が大幅に低下するという問題がある。すなわち、造形時の反応率の向上と得られる立体造形物の寸法精度や形状安定性の向上とは互いに相反する現象となっており、両立が難しい。

【0007】上記のような状況下に、高エネルギーの光を照射して造形時の樹脂の反応率の向上および造形時間の短縮化を図る一方で、照射時の光硬化性樹脂組成物中へのZ軸方向の光の進入深度の制御・均一化を達成するための検討および提案が立体造形物の製造装置、照射時の制御方法、光硬化性樹脂組成物の組成などの点から色々なされている。そして、照射の際のZ軸方向の光の進入進度の調整・均一化に関する光硬化性樹脂組成物の素材面からの提案としては、Z軸方向に照射された光をX軸、Y軸、その他の方向に偏向(散乱)させ得る偏向物質を光硬化性樹脂組成物に添加する方法(特開平 3-15520 号公報、特開平 3-41126 号公報、特開平 3-114773 号公報、特開平 3-1147

33号公報)が挙げられる。そしてこの方法による場合は、Z軸方向に進行してきた光が光硬化性樹脂組成物に含まれる光偏向物質(光散乱物質)に衝突して偏向(散乱)され、それによって光が樹脂のZ軸方向に必要な以上に深く進入するのが防止されることにより、従来法に比べてZ軸方向における樹脂の硬化が均一になり易いという特徴を有している。

【0008】しかしながら、光偏向物質(光散乱物質)を光硬化性樹脂組成物中に添加する上記した従来法による場合は、Z軸方向に進入してきて光偏向物質(光散乱物質)に衝突した光が、立体造形物において目的とされている所定のXY面における境界を超えて偏向(散乱)される結果、光の照射方向と直角なX軸方向やY軸方向またはその他の方向では樹脂の硬化の制御がむづかしくなり余分な光硬化が生じ、XY面での光照射部分と光照射を行うべきでない部分との間の境界が不鮮明になり、その結果、XY面などにおいて良好な輪郭をもった立体造形物が得られないという欠点がある。そしてこの方法による場合に、XY面などに偏向(散乱)される光の量を考慮して光の照射を制御しようとする、その制御内容が極めて複雑なものとならざるを得ない。また、この方法による場合は、粒状の光偏向物質(光散乱物質)を液状の光硬化性樹脂組成物に予め添加したり、または光硬化時に樹脂マトリックスから相分離し得る物質を添加しているため、透明な立体造形物が得られにくく、立体造形物が着色物である場合はその色調が白っぽく不鮮明になり易いという欠点がある。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い寸法精度および良好な寸法安定性を有しており、しかも硬度、引張強度、引張弾性率やその他の力学的特性などにも優れる高品質の光学的立体造形物を、高い造形速度で生産性よく製造することのできる光学的立体造形用樹脂組成物を提供することである。そして、本発明の目的は、上記した優れた諸特性を有する高品質の光学的立体造形物を、高い造形速度で生産性よく製造することのできる光学的立体造形方法を提供することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく、高エネルギーの光照射による反応率の向上(すなわち造形時間の短縮)と、造形物の寸法精度および寸法安定性の向上という本来互いに両立しにくい特性を同時に満足し得る方策を求めて色々研究を重ねてきた。その結果、光学的立体造形用樹脂組成物においては、組成物の光硬化を阻害するものとして従来その使用が全く考慮されてこなかった光エネルギー吸収剤を所定の量で光硬化性樹脂組成物中に添加すると、全く予想外のことに、樹脂の光反応率(光硬化性の程度)を阻害することなくZ軸方向の光の進入深度を良好に制御することができて、高い造形速度で、寸法精度や形状安定性に

極めて優れる立体造形物、特にZ軸方向の寸法精度や形状安定性に極めて優れる高品質の立体造形物が得られることを見出した。しかも、それによって得られる立体造形物は、寸法精度や形状安定性に優れているだけではなく、硬度、引張強度、引張弾性率などの力学的特性などにも優れていることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明は、光重合性化合物および光重合開始剤を含有する液状光硬化性樹脂組成物に、該光硬化性樹脂組成物の重量に基づいて0.001~1.0重量%の光エネルギー吸収剤を添加したことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物である。

【0012】そして、本発明は、上記の光学的立体造形用樹脂組成物を用いて、常法にしたがって光照射による樹脂組成物の硬化および造形を行って立体造形物を製造する方法である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明で用いる“光エネルギー吸収剤”とは、光硬化性樹脂組成物の主要成分である光重合性化合物(重合性のモノマー、オリゴマー、ポリマーなど)および光硬化性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤に比べて、より高い光エネルギーの吸収能を有しており、しかも光重合開始能を持たないか又は殆ど持たない剤をいう。本発明では、光エネルギー吸収剤として、上記した性質を持つものであれば、光硬化性樹脂組成物を構成する光重合性化合物および光重合開始剤の種類や量、照射する光の種類や強さなどに応じて適宜選択して使用できる。そして、光学的立体造形法では、光エネルギーとして紫外線または紫外線を多く含む光が主に用いられていることから、光エネルギー吸収剤としては紫外線の吸収能の高い化合物を用いるのが好ましく、特に、光エネルギー吸収剤の1mgをエタノール100mlに溶解し、その溶液を光路長10mmの石英セルを用いて測定したときに、波長域300~350nmにおける吸光度が0.1以上である化合物を使用するのがより好ましい。ここで、上記した吸光度は、具体的には次のようにして測定したときの吸光度をいう。

#### 【0014】光エネルギー吸収剤の吸光度の測定法:

光エネルギー吸収剤の1mgを温度25℃のエタノール100mlに溶解し、その溶液(25℃)の5mlを石英セル(光路長10mm)に充填し、島津製作所製「UV-210A」(分光光度計)を用いて、波長域300~350nmにおける吸光度を測定する。

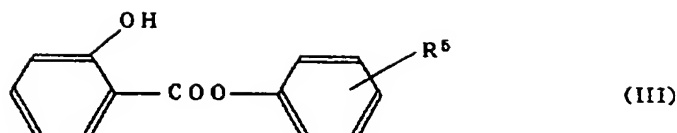
【0015】また、本発明では、光エネルギー吸収剤として、光硬化性樹脂組成物中に均一に溶解し得るものを用いるのが、寸法精度、寸法安定性、力学的特性などに優れる立体造形物を得る上で、更には光学的立体造形用樹脂組成物の取り扱い性などの点からも望ましい。

【0016】本発明で好ましく用いられる光エネルギー

8

【化5】





(式中、 $R^5$ は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の鎖状または分岐状アルキル基或いは非置換のまたは置換されたフェニル基を示す)で表されるサリチル酸フェニル系化合物がより好ましい。そして、上記の一般式(III)で表されるサリチル酸フェニル系化合物のうちの一層好ましい例としては、フェニルサリチレート、p-メチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-ドデシルフェニルサリチレートなどを挙げることができる。

【0025】また、光エネルギー吸収剤として用いるシアノアクリレート系化合物としては、下記的一般式(I V) ;

【0026】

【化8】



(式中、 $R^6$ および $R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の鎖状または分岐状アルキル基或いは非置換のまたは置換されたフェニル基、そして $R^8$ は置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の鎖状または分岐状アルキル基を示す)で表されるシアノアクリレート系化合物が好ましい。そして、上記の一般式(IV)で表されるシアノアクリレート系化合物のうちでもより一層好ましいものの例としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。

【0027】そして、上記した種々の光エネルギー吸収剤のうちでも、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(2''-カルボキシオクチル-エチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、p-メチルフェニルサリチレート、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジtert-ブチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどが、高い光エネルギー吸収能、光硬化性樹脂組成物中への良好な溶解性、入手容易性などの点から特に好ましく用いられる。

【0028】そして、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物では、光エネルギー吸収剤の添加量(2種類以上の光エネルギー吸収剤を用いる場合はその合計添加量)が、光エネルギー吸収剤を添加する前の、光重合性化合物および光重合開始剤を含有する液状光硬化性樹脂組成物の重量に基づいて0.001~1.0重量%であることが必要であり、0.005~0.5重量%であるのが好ましく、0.01~0.2重量%であるのが更に好ましい。光エネルギー吸収剤の添加量が、液状光硬化性樹脂組成物の重量に基づいて、0.001重量%未満であると、本発明の目的が充分に達成されず、寸法精度、寸法安定性、力学的特性などに優れる立体造形物を得ることができなくなる。一方、光エネルギー吸収剤の添加量が液状光硬化性樹脂組成物の重量に基づいて1.0重量%を超えると、光造形時の樹脂組成物の硬化速度が遅くなって造形速度の著しい低下をきたし、しかも得られる立体造形物の力学的特性が低くなり実用上問題が生ずる。また、光エネルギー吸収剤の添加量を光硬化性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤の含有量との関係でみると、光重合開始剤の種類などに応じて異なり得るが、一般に、光学的立体造形用樹脂組成物中に、光重合開始剤1重量に対して光エネルギー吸収剤が0.001~0.25重量部含まれるようにすると、光重合速度の低下などを招くことなく、寸法安定性、形状安定性、力学的特性などに優れる立体造形物を得ることができるので、好ましい。

【0029】そして、光硬化性樹脂組成物中に光エネルギー吸収剤を上記の量で添加した本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用いると、硬化膜厚に対する光照射エネルギー量の許容範囲が拡大することにより、所望の厚み内でのエネルギー量のコントロールが従来よりも極めて簡単に且つ円滑に行えるようになるため、寸法精度や寸法安定性に優れる立体造形物が得られるようになる。しかも、光化学的な反応率の向上も可能となり、それに伴って立体造形物の力学的特性などの向上をも図ることができる。そのような優れた効果が得られる理由は充分には明らかではないが、次のような理由によるものと考えられる。すなわち、光硬化性樹脂組成物中に上記した所定量の光エネルギー吸収剤を添加することによって、光エネルギー吸収剤が活性エネルギー光線のエネルギーを一部吸収して主にZ軸方向方向の光エネルギーの進入深度の調節および均一化をもたらして光硬化層の厚さが均一になり、それと共に光エネルギー吸収剤に吸収された光エネルギーの一部が熱エネルギーに変換されてその熱エネルギーも樹脂の硬化に関与することによって、光

エネルギー吸収剤を添加してあるにも拘わらず、樹脂の硬化速度の低減などが生じず、高い造形速度で立体造形物の製造を行っても寸法精度や寸法安定性などの特性に優れる高品質の立体造形物が形成されることによるものと推測される。

【0030】本発明では、光硬化性樹脂組成物として、光重合性化合物を主成分として、それと共に光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、光学的立体造形技術で用い得ることが知られている従来既知の液状光硬化性樹脂組成物のいずれが使用でき、その種類などは特に制限されない。限定されるものではないが、本発明で用い得る光硬化性樹脂組成物としては、例えば、アクリレート系光硬化性樹脂組成物、ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物、エポキシ系光硬化性樹脂組成物、エポキシアクリレート系光硬化性樹脂組成物、ビニルエーテル系光硬化性樹脂組成物などを挙げることができる。その場合に、光硬化性樹脂組成物は前記した光重合性化合物の1種類のみを含有していても、または2種以上を含有していてもよい。そして、光硬化性樹脂組成物中に含まれる光重合性化合物の種類に応じて、光重合開始剤の種類も、例えば、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤の併用というようにそれぞれ異なってくる。

【0031】何ら限定されるものではないが、本発明で用い得る光硬化性樹脂組成物の例を具体的に挙げると以下のとおりである。

(1) アクリレート系光硬化性樹脂組成物の例としては、単官能、多官能のポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートなどを主体としてこれに必要に応じて単官能(メタ)アクリレートモノマー、多官能(メタ)アクリレートモノマーを混合し、これに光ラジカル重合開始剤を含有させたラジカル重合型の液状光硬化性樹脂組成物が挙げられる。

(2) エポキシアクリレート系光硬化性樹脂組成物の例としては、単官能、多官能のエポキシ(メタ)アクリレートを主体としてこれに必要に応じて単官能(メタ)アクリレートモノマー、多官能(メタ)アクリレートモノマーを混合し、これに光ラジカル重合開始剤および必要に応じて光カチオン重合開始剤を含有させた液状光硬化性樹脂組成物が挙げられる。

(3) ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物の例としては、単官能、多官能のウレタン(メタ)アクリレートを主体としてこれに必要に応じて単官能(メタ)アクリレートモノマー、多官能(メタ)アクリレートモノマーを混合し、これに光ラジカル重合開始剤を含有させたラジカル重合型の液状光硬化性樹脂組成物が挙げられる。

【0032】(4) エポキシ系光硬化性樹脂組成物の例としては、脂肪族ジエポキシ化合物、脂環族ジエポキシ化合物、芳香族ジエポキシ化合物の1種または2種以

上を主体とし、これに必要に応じて単官能(メタ)アクリレートモノマー、多官能(メタ)アクリレートモノマーを混合し、これに光カチオン重合開始剤および必要に応じて光ラジカル重合開始剤を含有させた液状光硬化性樹脂組成物が挙げられる。

(5) ビニルエーテル系光硬化性樹脂組成物の例としては、脂肪族ジビニルエーテル化合物、脂環族ジビニルエーテル化合物、芳香族ジビニルエーテル化合物などを主体とし、これに光ラジカル重合開始剤を含有させた液状光硬化性樹脂組成物が挙げられる。

(6) また、混在型の光硬化性樹脂組成物の例として、アクリレート系化合物、ウレタンアクリレート系化合物およびエポキシアクリレート系化合物のうちの2者以上を含み、これに光ラジカル重合開始剤および必要に応じて光カチオン重合開始剤を含有させた混在型の液状光硬化性樹脂組成物を挙げることができる。

【0033】そして、上記した(1)～(3)および(6)の液状光硬化性樹脂組成物は、枚挙にいとまがないほど極めて多数の刊行物に記載されており、本発明ではそのいずれもが使用できる。また、上記(4)のエポキシ系光硬化性樹脂組成物については、参考までに挙げると、例えば特開平2-28261号公報に記載されており、また上記(5)のビニルエーテル系光硬化性樹脂組成物については参考までに挙げると例えば特開平2-36925号公報、R. J. Brautigam, S. C. L. apln, and J. R. Snyder (1990) Radtech' 90 Conf, Papers, Radtech Intl., Chicagoなどに記載されているが、勿論、それに限定されるものではない。

【0034】本発明では、光硬化性樹脂組成物として、上記したもののうちでも、上記(3)のウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物、上記(4)のエポキシ系光硬化性樹脂組成物、または上記(6)のうちのウレタンアクリレート系化合物を含む混在型の光硬化性樹脂組成物を用い、それに前記したトリアゾール系化合物からなる光エネルギー吸収剤を添加して光学的立体造形用樹脂組成物を調製し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて光造形を行うと、寸法精度、寸法安定性、力学的特性などの性質に特に優れる立体造形物を得ることができるので、好ましい。

【0035】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、上記した成分以外にも、支障のない範囲の量で、必要に応じてレベリング剤、界面活性剤、有機高分子化合物、有機可塑剤、有機充填剤、無機充填剤等を含有していてもよい。本発明の光学的立体造形用樹脂組成物の調製法や混合方法は特に制限されず、従来既知の方法にしたがって調製して混合することができる。例えば光重合性化合物を従来法にしたがって調製し、それに光、特に紫外線を遮断した雰囲気下で光重合開始剤を添加して光硬化性樹脂組成物をつくり、それにやはり光を遮断した状態で光エネルギー吸収剤を添加して光学的立体造形用樹脂組



成物を調製し、得られた光学的立体造形用樹脂組成物を光を遮断して重合が生じないようにして保存、流通、販売するようにするとよい。そして、光エネルギー吸収剤を含有する本発明の光学的立体造形用樹脂組成物をポリエチレンなどから製造された光遮断性の容器などに入れて5〜30℃の温度で保存した場合には、一般に、約36〜48ヶ月の長期に亘って保存しても物性等の変化が全く生じず、そのような長期保存後に容器より取り出して光造形を行っても、寸法精度、寸法安定性、力学的特性などに優れる目的とする立体造形物を円滑に得ることができる。

【0036】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学的立体造形方法および装置のいずれもが使用できる。そのうちでも、本発明では、樹脂を硬化させるための光エネルギーとして、Arレーザー、He-Cdレーザー、キセノンランプ、メタルハライドランプ、水銀灯、蛍光灯などから発生される活性エネルギー光線を用いるのが好ましく、レーザー光線が特に好ましく用いられる。活性エネルギー光線としてレーザー光線を用いた場合には、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮することが可能であり、しかもレーザー光線の良好な集光性を利用して、造形精度の高い立体造形物を得ることができる。

【0037】上記したように、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、従来既知の方法や従来既知の光造形システム装置のいずれもが採用でき特に制限されないが、本発明で好ましく用いられる光学的立体造形法の代表例としては、光エネルギー吸収剤を含有する液状の光学的立体造形用樹脂組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネルギー光線を選択的に照射して硬化層を形成し、次いでその硬化層に未硬化液状組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層する操作を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法を挙げることができる。また、それによって得られる立体造形物はそのまま用いても、また場合によっては更に光照射によるポストキュアや熱によるポストキュアなどを行って、その力学的特性や形状安定性などを一層高いものとしてから使用するようにしてもよい。

【0038】その際に立体造形物の構造、形状、サイズなどは特に制限されず、各々の用途に応じて決めることができる。そして、本発明の光学的立体造形法の代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための樹脂型、金型を制作するためのベースモデル、試作金型用の直接型などの作製などを挙げることができる。より具体的には、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各

種容器類、鋳物、金型、母型などのためのモデルや加工用モデルなどの製作を挙げることができ、高い寸法精度および良好な寸法安定性が強く求められる精密部品用のモデルの作製などに特に大きな威力を発揮する。

#### 【0039】

【実施例】以下に実施例によって本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の例によって何ら限定されない。以下の例中で「部」は重量部を意味する。

【0040】《参考例1》[光エネルギー吸収剤の添加前のウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物の調製]

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積20リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールAのプロピレングリコール4モル付加物4600部とイソホロンジイソシアネート4420部を入れ、これに40〜50℃でジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ2.6部を加えて同じ温度で30分間反応させた。次いで、反応温度を80〜90℃に上げて2時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート2320部、ハイドロキノンモノメチルエーテル5.5部を加えて同温度で更に2時間反応させ、ビスフェノールAジオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを製造した。

(2) 上記(1)で得たウレタンアクリレートオリゴマー1320部、ポリエチレングリコール200ジアクリレート(新中村化学社製「NKエステルA-200」)1080部及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学社製「A-TMPT-3EO」)480部を5リットルの容器に仕込み、減圧脱気窒素置換した後、内容物を50℃の温度で約1時間攪拌混合した。

(3) 上記(2)で得られた混合物2880部に、紫外線を遮断した環境下に、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバガイギー社製「イルガキュアー651」)；光ラジカル重合開始剤)120部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で混合攪拌して(混合攪拌時間約6時間)、ウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物を調製して、紫外線の遮断下に25℃で保存した。

【0041】《参考例2》[光エネルギー吸収剤を添加する前のエポキシ系光硬化性樹脂組成物の調製]

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積20リットルの四つ口フラスコに、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート4,000部、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル1,000部、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学社製「NKエステルA-BPE-4」)2,500部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学社製「A-TMPT-3EO」)2,500部を加えて20〜2

10

20

30

40

50



5℃の温度で約1時間攪拌混合した。

(2) 上記(1)で得られた混合物3000部に、紫外線を遮断した環境下に、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバガイギー社製「イルガキュアー651」;光ラジカル重合開始剤)60部およびビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)45部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で混合攪拌して(混合攪拌時間約6時間)、エポキシ系液状光硬化性樹脂組成物を調製し、紫外線の遮断下に25℃で保存した。

【0042】《参考例3》[光エネルギー吸収剤を添加する前のエポキシ系光硬化性樹脂組成物の調製]

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積100リットルの容器に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート15,000部、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート(新中村化学社製「NKエステルA-BPE-4」;エチレンオキシド単位4モル付加)5,000部、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート(新中村化学社製「NKエステルA-BPE-20」;エチレンオキシド単位20モル付加)4,000部、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(新中村化学社製「ATM-4E」)3,000部およびジシクロペンタジエンジアクリレート(新中村化学社製)3,000部を加えて20~25℃の温度で約1時間攪拌混合した。

(2) 上記(1)で得られた混合物30,000部に、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製「イルガキュアー184」;光ラジカル重合開始剤)600部、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)900部およびエチレングリコール600部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で混合攪拌して(混合攪拌時間約6時間)、エポキシ系液状光硬化性樹脂組成物を調製し、紫外線の遮断下に25℃で保存した。

【0043】《実施例1》

(1) 参考例1で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物100部に、0.01部の2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(光エネルギー吸収剤)を添加して、25℃の温度で均一な液状物が得られるまで約1時間充分に攪拌して、光学的立体造形用樹脂組成物を製造した。

\*

\* (2) 上記(1)で得られた光学的立体造形用樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム(帝人製機株式会社製「SOLIFORM300」)を使用して、水冷Arレーザー光(出力400mW;波長354,365nm;ビーム径0.2mm;液面出力175mW)を照射して、照射エネルギー50mJ/cm<sup>2</sup>の条件下にスライスピッチ(積層厚み)0.2mm、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行った。

なお、造形に先立ち、硬化深度と照射エネルギーとの関係を調べたところ、下記の表2に示すとおりであった。

ここで硬化深度の測定は次のようにして行った。

【0044】硬化深度の測定法:硬化深度の測定は、“Rapid Prototyping & Manufacturing, Fundamentals of Stereo-Lithography” Paul F. Jacobs 著, Society of Manufacturing Engineers, 1992年に示された理論に基づいて測定した。露光量は描画スピードを変化することによりコントロールし、6~10種類のステップ状硬化物を作製した。この硬化物をピンセットで未硬化液中から取り出し、未硬化樹脂を取り除き、6~10種類の露光量に対する硬化膜厚を定圧ノギスで測定した。

【0045】(3) また、上記(1)で得られた光学的立体造形用樹脂組成物を用いて、上記の(2)で使ったのと同じ超高速光造形システムを使用して、水冷Arレーザー光(出力400mW;波長354,365nm)を照射して、照射エネルギー50mJ/cm<sup>2</sup>の条件下にJIS K7113に準拠するダンベル試験片[X軸×Y軸×Z軸(厚さ)の最大サイズ=20.0mm×175.0mm×3.0mm]に相当する立体造形物(硬化物)を作製した。

(4) 上記(3)で得られた立体造形物(硬化物)を前記の光造形システムから取り出して、付着している未硬化物をイソプロピルアルコールで洗浄除去して、そのときのショアD硬度(「グリーン硬度」)をJIS K7215に準じて測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(5) 次に、上記(4)で得られた、未硬化物を洗浄除去した後の立体造形物を3KW紫外線ランプを用いて10分間ポストキュアして、そのショアD硬度、引張強度および引張弾性率をJIS K7113に準じて測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(6) また、得られた立体造形物(ダンベル試験片)の寸法精度および形状安定性を下記の表1に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0046】

【表1】

立体造形物の寸法精度および形状安定性の評価基準

寸法精度:

17

18

- ◎・・・目的とする立体造形物のX, Y, Z方向それぞれに対する実際に得られた立体造形物の寸法差が0.01%以下であり、極めて良好
- ・・・目的とする立体造形物のX, Y, Z方向それぞれに対する実際に得られた立体造形物の寸法差が0.01%を超え0.03%以下であり、良好
- △・・・目的とする立体造形物のX, Y, Z方向それぞれに対する実際に得られた立体造形物の寸法差が0.03%を超え0.05%以下であり、やや不良
- ×・・・目的とする立体造形物のX, Y, Z方向それぞれに対する実際に得られた立体造形物の寸法差が0.05%を超えており、不良

#### 形状安定性：

- ◎・・・1カ月間室温放置後のX, Y, Z方向の寸法変化が0.1mm以下であり、極めて良好
- ・・・1カ月間室温放置後のX, Y, Z方向の寸法変化が0.1mmを超え0.3mm以下であり、良好
- △・・・1カ月間室温放置後のX, Y, Z方向の寸法変化が0.3mmを超え0.5mm以下であり、やや不良
- ×・・・1カ月間室温放置後のX, Y, Z方向の寸法変化が0.5mmを超えており、不良

【0047】《実施例2》参考例1で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物100部に0.05部の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン添加して実施例1の(1)と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例1の(2)および(3)と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例1と同様にして測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。また、得られた立体造形物(ダンベル試験片)の寸法精度および形状安定性を上記の表1に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0048】《実施例3》参考例1で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物100部に0.1部の2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンを添加して実施例1の(1)と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例1の(2)および(3)と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例1と同様にして測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。また、得られた立体造形物(ダンベル試験片)の寸法精度および形状安定性を上記の表1に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0049】《実施例4》参考例1で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物100部に0.05部のp-メチルフェニルサリチレート添加して実施例1の(1)と同様にして光学的立体造形用樹脂組成

物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例1の(2)および(3)と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例1と同様にして測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。また、得られた立体造形物(ダンベル試験片)の寸法精度および形状安定性を上記の表1に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0050】《実施例5》参考例1で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物100部に0.01部の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを添加して実施例1の(1)と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例1の(2)および(3)と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例1と同様にして測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。また、得られた立体造形物(ダンベル試験片)の寸法精度および形状安定性を上記の表1に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0051】《実施例6》参考例1で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物100部に0.05部の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを添加して実施例1の(1)と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例1の(2)および(3)と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例1と同様にして測定したところ、下記

30

40

50

の表 2 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

【0052】《実施例 7》参考例 1 で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物 100 部に 0.1 部の 2（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールを添加して実施例 1 の（1）と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例 1 の（2）および（3）と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様にして測定したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記\*

\*の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

【0053】《比較例 1》参考例 1 で得られたウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂組成物 100 部をそのまま用いて実施例 1 の（2）および（3）と全く同様にして硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様にして測定したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

【0054】

【表 2】

	硬化深度(μm)						グロス 硬度 (J/7D)	ポストキュア後物性				造形性	
	照射エネルギー(mJ/cm <sup>2</sup> )							硬度 (J/7D)	硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	寸法 精度	寸 法 安定性
	10	30	60	80	100	120							
実施例 1	120	280	370	420	460	490	65	87	4.5	120	○	○	
実施例 2	70	210	300	350	390	410	68	88	4.8	180	○	○	
実施例 3	50	120	170	200	220	250	72	89	5.1	210	◎	◎	
実施例 4	80	220	310	370	400	420	64	87	4.8	185	○	○	
実施例 5	120	290	370	420	470	510	68	90	4.8	145	○	○	
実施例 6	80	210	300	360	390	410	72	90	5.2	205	◎	◎	
実施例 7	50	110	160	200	220	240	75	91	5.8	230	◎	◎	
比較例 1	140	320	430	470	510	560	60	80	3.8	96	△	×	

【0055】上記の表 2 の結果から、光硬化性樹脂組成物（ウレタンアクリル系光硬化性樹脂組成物）中に本発明の範囲内の量で光エネルギー吸収剤を添加してなる光学的立体造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行っている実施例 1～7 の場合には、Ar レーザー光のような高エネルギー光を使用して光造形を行った際に、Z 軸方向の光の進入深度が過度にならないように適当に調節されて、所定の厚みの硬化層を形成させることができ、それによって寸法精度および寸法安定性に優れた立体造形物が得られること、しかも得られた立体造形物は硬度、引張強度、引張弾性率などの力学的特性においても極めて優れていることがわかる。それに対して、光エネルギー吸収剤を添加していない光硬化性樹脂組成物（ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物）をそのまま用いて光学的立体造形を行っている比較例 1 の場合には、Ar レーザー光のような高エネルギー光を使用して光造形を行った際に、Z 軸方向の光の進入深度が大きくなり過ぎて、その硬化深度が大きく所定の厚みの硬化層を形成させることができず、それによって寸法精度および寸法安定性に劣ったものになり、しかも得られる立体造形物の硬度、引張強度、引張弾性率などの力学的特

性が実施例のものに比べて大幅に劣っていることがわかる。

【0056】《実施例 8》

（1）参考例 2 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 100 部に、0.05 部の 2（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールを添加して、25℃の温度で均一な液状物が得られるまで約 1 時間十分に攪拌して、光学的立体造形用樹脂組成物を製造した。

（2）上記（1）で得られた光学的立体造形用樹脂組成物を用い、超高速光造形システム（帝人製機株式会社製「SOLIFORM-500」）に金門電機製の空冷 He/Cd レーザー光（出力 100 mW；波長 325 nm）をセットし、光照射して、照射エネルギー 20 mJ/cm<sup>2</sup> の条件下にスライスピッチ（積層厚み）0.1 mm、1 層当たりの平均造形時間 3 分で光造形を行った。なお、この光造形に先立って硬化深度と照射エネルギーとの関係を実施例 1 と同様にして調べたところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

（3）また、上記（1）で得られた光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例 1 の（2）および（3）と全

く同様にして光学的立体造形を行って、得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様に測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0057】《実施例 9》参考例 2 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 100 部に、0.01 部の 2 (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールを添加して、実施例 8 の (1) と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて、実施例 1 の (2) および (3) と全く同様にしてその硬化深度を測定すると共に、Ar レーザー光を用いて光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様に測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0058】《実施例 10》参考例 2 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 100 部に、0.05 部の 2 (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールを添加して、実施例 8 の (1) と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例 1 の (2) および (3) と全く同様にしてその硬化深度を測定すると共に、Ar レーザー光を用いて光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様に測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。\*30

\*また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0059】《実施例 11》参考例 2 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 100 部に、0.01 部の 2 (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールを添加して、実施例 8 の (1) と同様にして光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例 1 の (2) および (3) と全く同様にしてその硬化深度を測定すると共に、Ar レーザー光を用いて光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様に測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0060】《比較例 2》参考例 2 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 100 部をそのまま用いて実施例 9 と全く同様にしてその硬化深度を測定すると共に、光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様に測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0061】

【表 3】

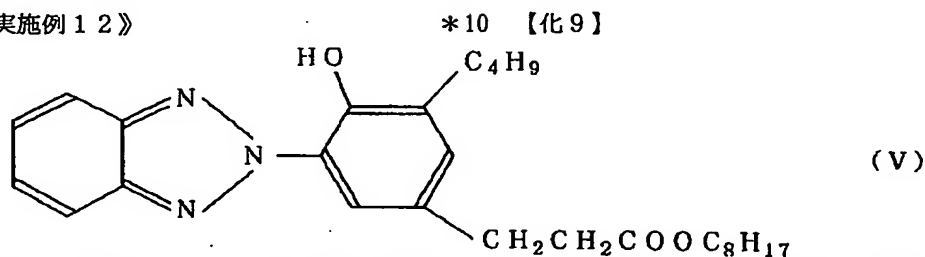
	硬化深度(μm)						グー 硬度 (ジョード)	ポストキュア後物性				造形性	
	照射エネルギー(mJ/cm <sup>2</sup> )							硬度 (ジョード)	引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	寸法 精度	寸 法 安定性	
	20	50	100	150	190	220							
実施例 8	120	250	320	400	420	440	68	91	5.4	215	◎	○	
実施例 9	130	260	350	420	450	480	65	90	4.1	165	○	○	
実施例 10	100	200	280	340	380	400	70	91	5.8	207	◎	◎	
実施例 11	50	110	170	200	220	250	73	91	6.2	297	◎	◎	
比較例 2	160	290	420	480	510	530	56	87	3.2	102	×	×	

【0062】上記の表 3 の結果から、光硬化性樹脂組成物（エポキシ系光硬化性樹脂組成物）中に本発明の範囲内の量の光エネルギー吸収剤を添加してなる光学的立体造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行っている実施例 8～11 の場合には、Ar レーザー光や He/Cd レーザー光のような高エネルギー光を使用して光造形を行った際に、Z 軸方向の光の進入深度が過度にならな

いように良好に調節されて、所定の厚みの硬化層を形成させることができ、それによって寸法精度および寸法安定性に優れる立体造形物が得られること、しかも得られた立体造形物は硬度、引張強度、引張弾性率などの力学的特性においても極めて優れていることがわかる。それに対して、光エネルギー吸収剤を添加していない光硬化性樹脂組成物（エポキシ系光硬化性樹脂組成物）をその

まま用いて光学の立体造形を行っている比較例 2 の場合には、Ar レーザ光や He/Cd レーザ光のような高エネルギー光を使用して光造形を行った際に、Z 軸方向の光の進入深度が大きくなり過ぎて、その硬化深度が大きく所定の厚みの硬化層を形成させることができず、それによって寸法精度および寸法安定性に劣ったものになり、しかも得られる立体造形物の硬度、引張強度、引張弾性率などの力学的特性が実施例のものに比べて大幅に劣っていることがわかる。

【0063】《実施例 12》



【0065】(2) 上記 (1) で得られた光学の立体造形用樹脂組成物を用い、超高速光造形システム（帝人製機株式会社製「SOLIFORM-500」）を使用して、水冷 Ar レーザ光（出力 400 mW；波長 333, 351, 364 nm）を照射して、照射エネルギー 70 mJ/cm<sup>2</sup> の条件下にスライスピッチ（積層厚み）0.1016 mm、1 層当たりの平均造形時間 4 分で光造形を行って、X 軸×Y 軸×Z 軸の寸法が 50 mm×4 mm×20 mm であって、直径 10.000 mm～1.000 mm の 6 個の貫通孔 A～F が形成されている図 1 に示す立体造形物（直方体）を製造した。なお、露光量の制御は SOLIFORM システムの通常条件を用いた。

(3) 上記 (2) で得られた立体造形物における各貫

\* (1) 参考例 3 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 1000 部に、0.5 部の下記の化学式 (V) で表される 2 [2'-ヒドロキシ-3'-ブチル-5'-(2''-カルボキシオクチル-エチル)フェニル]ベンゾトリアゾール（チバガイギー社製「チヌビン 384」）を添加して、25℃の温度で均一な液状物が得られるまで約 1 時間充分に攪拌して、光学の立体造形用樹脂組成物を製造した。

【0064】

【化 9】

※通孔 A～F の X 軸方向の寸法（内径）x と Z 軸方向の寸法（内径）y をそれぞれ測定して、両者の比：x/y を求めて、各貫通孔の真円度を調べたところ下記の表 4 に示すとおりであった。

【0066】《比較例 3》参考例 3 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物をそのまま用いた以外は実施例 12 と全く同様にして図 1 に示す立体造形物を製造し、得られた立体造形物における各貫通孔 A～F の X 軸方向の寸法（内径）x と Z 軸方向の寸法（内径）z をそれぞれ測定して、両者の比：x/z を求めて、各貫通孔の真円度を調べたところ下記の表 4 に示すとおりであった。

【0067】

【表 4】

《実施例 12》

	孔 A	孔 B	孔 C	孔 D	孔 E	孔 F
○設定直径(mm)	10.000	5.000	4.000	3.000	2.000	1.000
○実測内径						
x(mm)	10.026	4.992	4.015	3.048	2.040	0.960
z(mm)	10.206	5.052	4.001	2.974	1.929	0.852
○z/x	1.0180	1.0120	0.9965	0.9757	0.9456	0.8875

《比較例 3》

	孔 A	孔 B	孔 C	孔 D	孔 E	孔 F
○設定直径(mm)	10.000	5.000	4.000	3.000	2.000	1.000
○実測内径						
x(mm)	10.015	4.997	4.013	3.033	2.045	0.965
z(mm)	9.680	4.768	3.551	2.259	1.263	0 <sup>1)</sup>
○z/x	0.9666	0.9541	0.8849	0.7448	0.6176	0 <sup>1)</sup>

1) X 軸方向にのみ孔に由来する線が存在し、Z 軸方向では孔が全くなく、孔が Z 軸方向に完全につぶれていた。

50 【0068】上記の表 4 の結果から、光エネルギー吸収

剤を添加した光学的立体造形用樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行っている実施例 12 による場合は、特に Z 軸方向の光エネルギーの進入深度が過度にならずに良好に調節できて、立体造形物における貫通孔 A~F の変形（特に Z 軸方向のつぶれ）が殆ど生じておらず、目的とする寸法および形状にほぼ一致する立体造形物を、極めて高い寸法精度で且つ良好な寸法安定性で製造できることがわかる。それに対して、光エネルギー吸収剤を添加していない光硬化性樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行っている比較例 3 の場合は、Z 軸方向の光エネルギーの進入深度の調節が円滑に行われず、立体造形物における貫通孔 A~F の変形（特に Z 軸方向のつぶれ）が大きく、特に孔の直径が小さくなるにしたがってその変形程度が一層大きくなっていて、目的とする寸法および形状に一致する立体造形物が得られないことがわかる。

【0069】

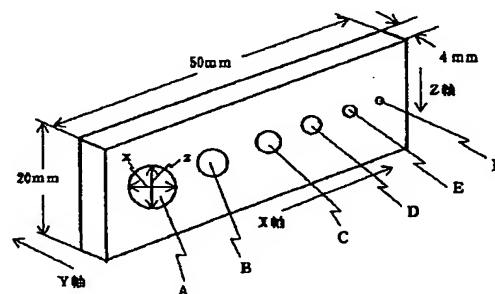
【発明の効果】本発明による場合は、光硬化性樹脂組成物中に所定量の光エネルギー吸収剤を添加するという極

めて簡単な方法で、寸法精度および形状安定性、特に Z 軸方向の寸法精度および形状安定性に優れる光学的立体造形物を得ることができる。しかも、本発明により得られる立体造形物は、高い寸法精度および良好な寸法安定性と共に、硬度、引張強度、引張弾性率などで代表される物理的特性や力学的特性にも極めて優れており、種々の用途に有効に使用することができる。更に、本発明による場合は光エネルギー吸収剤を添加しているにも拘わらず、従来の光学的立体造形と同様に、高エネルギーの光を用いて、高速で生産性よく立体造形物を製造することができる。また、本発明による場合は、光偏向物質（光散乱物質）を光硬化性樹脂組成物中に添加する従来法に比べて、X 軸および Y 軸方向にも目的とする輪郭および寸法を有する立体造形物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 12 および比較例 3 で製造した立体造形物の構造を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B29K 63:00

105:24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所



【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）1 0 月 1 2 日

【公開番号】特開平 8—2 2 4 7 9 0

【公開日】平成 8 年（1 9 9 6）9 月 3 日

【年通号数】公開特許公報 8—2 2 4 8

【出願番号】特願平 7—2 9 1 6 9 9

【国際特許分類第 6 版】

B29C 67/00

35/08

C08F 2/50 MDN

G03F 7/004 506

// B29K 33:00

63:00

105:24

【 F I 】

B29C 67/00

35/08

C08F 2/50 MDN

G03F 7/004 506

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 2 月 2 0 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 5 9】《実施例 1 1》 参考例 2 で得られたエポキシ系液状光硬化性樹脂組成物 1 0 0 部に、0. 1部の 2（2'－ヒドロキシ－5'－メチルフェニル）ベンゾトリアゾールを添加して、実施例 8 の（1）と同様にし

て光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例 1 の（2）および（3）と全く同様にしてその硬化深度を測定すると共に、Ar レーザー光を用いて光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様にして測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）8 月 3 日

【公開番号】特開平 8—2 2 4 7 9 0

【公開日】平成 8 年（1 9 9 6）9 月 3 日

【年通号数】公開特許公報 8—2 2 4 8

【出願番号】特願平 7—2 9 1 6 9 9

【国際特許分類第 6 版】

B29C 67/00

35/08

C08F 2/50 MDN

G03F 7/004 506

// B29K 33:00

63:00

105:24

【F I】

B29C 67/00

35/08

C08F 2/50 MDN

G03F 7/004 506

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 2 月 2 0 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 5 9】《実施例 1 1》 参考例 2 で得られたエボキシ系液状光硬化性樹脂組成物 1 0 0 部に、0. 1部の 2（2'－ヒドロキシ－5'－メチルフェニル）ベンゾトリアゾールを添加して、実施例 8 の（1）と同様にし

て光学的立体造形用樹脂組成物を製造し、その光学的立体造形用樹脂組成物を用いて実施例 1 の（2）および（3）と全く同様にしてその硬化深度を測定すると共に、A r レーザー光を用いて光学的立体造形を行って得られた立体造形物の機械的な物性を実施例 1 と同様にして測定したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。また、得られた立体造形物（ダンベル試験片）の寸法精度および形状安定性を上記の表 1 に示す評価基準にしたがって評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。